

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

JPA 10-279725

(11) Publication number: 10279725 A

(43) Date of publication of application: 20.10.98

(51) Int. Cl

C08J 9/16

C08L 25/04

C08L 71/12

(21) Application number: 09102560

(71) Applicant: ACHILLES CORP

(22) Date of filing: 04.04.97

(72) Inventor: NAKAYAMA NAOKI

(54) HEAT-RESISTANT FOAM RESIN PARTICLES AND  
ITS PRODUCTION

composed of 60-90 pts.wt. of a styrene resin and 40-10 pts.wt. of a polyphenylene ether resin and 3-20 pts.wt. per 100 pts.wt. of said heat-resistant resin, of a foaming agent, the water content is kept  $\leq 0.03$  wt.% in the resin particles. The moisture content in the resin particles can be reduced by drying the resin particles at  $-10^{\circ}\text{C}$ - $+30^{\circ}\text{C}$ , preferably by placing the resin particles under vacuum or by allowing a dried gas to pass through the mass of the resin particles at a certain flow rate or by storing the resin particles together with a desiccating agent and separating them from each other later.

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide heat-resistant foaming resin particles that can form a uniform and good cell structure immediately after production in no need for any cell-forming agent (a foam regulator) or without aging treatment, moreover causes no shrinkage and realizes a high expansion ratio and provide the production process therefor as for prefoamed heat-resistant foaming resin particles.

SOLUTION: In heat-resistant foaming resin particles comprising 100 pts.wt. of a heat-resistant resin

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-279725

(43)公開日 平成10年(1998)10月20日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>  
C 0 8 J 9/16  
C 0 8 L 25/04  
71/12

識別記号  
CET

F I  
C 0 8 J 9/16  
C 0 8 L 25/04  
71/12

CET

審査請求 未請求 請求項の数7 FD (全12頁)

(21)出願番号 特願平9-102560

(22)出願日 平成9年(1997)4月4日

(71)出願人 000000077  
アキレス株式会社  
東京都新宿区大京町22番地の5  
(72)発明者 中山 直樹  
栃木県足利市五十部町878-8  
(74)代理人 弁理士 尊 紹夫 (外1名)

(54)【発明の名称】耐熱性発泡樹脂粒子およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】予備発泡された耐熱性発泡樹脂粒子について、セル形成剤(気泡調整剤)を加えずともまた、熟成処理を行なわずとも、製造直後より均一かつ良好なセル構造を形成することができ、しかも、収縮せず、高い発泡倍率を得ることができるところの耐熱性発泡樹脂粒子、並びに、該粒子の製造法を提供する。

【解決手段】スチレン系樹脂60~90重量部およびボリフェニレンエーテル系樹脂40~10重量部よりなる耐熱性樹脂と、該耐熱性樹脂100重量部に基いて3~20重量部の発泡剤を含有する耐熱性発泡樹脂粒子において、樹脂粒子の内部に含まれる水分量を0.03重量%以下にする。内部水分量の減少は樹脂粒子を-10℃~+30℃の温度にて乾燥処理することにより、好ましくは樹脂粒子を減圧下に置くこと、乾燥気体を樹脂粒子の集団中に定流量で通すことあるいは樹脂粒子を乾燥剤とともに保存しその後分別することにより可能である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】スチレン系樹脂60ないし90重量部およびポリフェニレンエーテル系樹脂40ないし10重量部よりなる耐熱性樹脂と、該耐熱性樹脂100重量部に基づいて3ないし20重量部の発泡剤を含有する耐熱性発泡樹脂粒子において、該樹脂粒子の内部に含まれる水分量が0.03重量%以下であることを特徴とする、耐熱性発泡樹脂粒子。

【請求項2】耐熱性樹脂のJIS K7121に従う示差走査熱量測定によって描かれるDSC曲線において、補外ガラス転移開始温度T<sub>g</sub>が105ないし140℃であることを特徴とする、請求項1記載の耐熱性発泡樹脂粒子。

【請求項3】耐熱性発泡樹脂粒子を100℃の水蒸気により高倍率30倍に発泡して得られる予備発泡粒子の断面セルが径10μmないし径200μmの大きさを有することを特徴とする、請求項1記載の耐熱性発泡樹脂粒子。

【請求項4】スチレン系樹脂60ないし90重量部およびポリフェニレンエーテル系樹脂40ないし10重量部よりなる耐熱性樹脂と該耐熱性樹脂100重量部に基づいて3ないし20重量部の発泡剤を含有する耐熱性発泡樹脂粒子を、-10℃ないし+30℃の温度範囲において乾燥処理することにより、該樹脂粒子の内部に含まれる水分量を0.03重量%以下に調節することを特徴とする、耐熱性発泡樹脂粒子の製造方法。

【請求項5】耐熱性発泡樹脂粒子を減圧下に置くことにより、該樹脂粒子の内部に含まれる水分量を0.03重量%以下に調節することを特徴とする、請求項4記載の耐熱性発泡樹脂粒子の製造方法。

【請求項6】湿度0～50%の気体を耐熱性発泡樹脂粒子の集団の中に同樹脂粒子1kg当たり0.1ないし10L/分の流量で通すことにより、該樹脂粒子の内部に含まれる水分量を0.03重量%以下に調節することを特徴とする、請求項4記載の耐熱性発泡樹脂粒子の製造方法。

【請求項7】耐熱性発泡樹脂粒子を乾燥剤とともに保存することにより、該樹脂粒子の内部に含まれる水分量を0.03重量%以下に調節し、その後、該樹脂粒子と前記乾燥剤を分別することを特徴とする、請求項4記載の耐熱性発泡樹脂粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリフェニレンエーテル系樹脂とスチレン系樹脂のブレンドまたは共重合化物よりなる耐熱性の高い発泡性樹脂粒子およびその樹脂粒子の製造方法に関する。より詳しくは、本発明は、予備発泡過程で形成される発泡樹脂粒子について、セル形成剤を加えずとも、また熟成処理を行なわざとも、製造直後より均一かつ良好なセルを形成することができ、

しかも、収縮せず、高い発泡倍率を得ることができる耐熱性発泡樹脂粒子に関し、また、かように優れた特性を有する耐熱性発泡樹脂粒子の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、発泡性スチレン系樹脂粒子は、粒状のスチレン系重合体に発泡剤（ブタン、ペンタン等）を含浸させた樹脂粒子であるが、その後、予備発泡を含む発泡化処理を経て、発泡成形品（発泡スチロール製品）に加工されている。最終的に生産された発泡成形品は、家電製品用等の梱包材、建築用ボードおよび断熱ブロック、魚箱等の断熱容器、並びに、即席食品カップ等の広範な用途に利用されている。また、近年においては、スチレン系発泡成形品は、道路等の土木工事における埋設ブロックとしても利用されている。かように発泡成形品の用途は多岐にわたるが、蒸気管とか熱水管などを被覆する断熱材もしくは保温材、および屋根裏等に配設される断熱材などの用途にあっては、発泡成形品は耐熱温度80～120℃という高い耐熱性を有するものであることが要求される。また、これら用途の部材は、そのような高温条件下でさえ長期間の使用に耐えうるものでなければならない。

【0003】しかし、従来の発泡スチロール製品は、上記用途での長期使用の間に著しく寸法収縮し、断熱・保温効果を当初のまま維持できなくなることがあり、従つて、上記の耐熱性、特に経時的な耐熱性を改良することが求められていた。そこで、従来、発泡成形品の耐熱性を改良するいくつかの試みがなされ、その中、有望な一つの試みとして、特公昭56-43054号公報、特公昭56-43055号公報などに記載されるように、発泡成形品の基材樹脂として、スチレン系樹脂に代わりに、ポリフェニレンエーテル系樹脂とスチレン系樹脂のブレンドまたは共重合化物を使用する方法が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、発泡剤を含浸する上述の基材樹脂（ポリフェニレンエーテル系樹脂とスチレン系樹脂のブレンドまたは共重合化物）を予備発泡させて得られる個々の発泡粒子のセル構造（セルサイズ）は、発泡成形品の種々の品質特性、特に耐熱性、断熱性、硬さ、表面の光沢、並びに切断面の外観の性状（見栄え）などを決定する大変重要な因子（パラメータ）である。このセルサイズの実際の値は、主に予備発泡の過程で以て決定される。この場合、予備発泡粒子の切断面について、10μmないし200μmの範囲のセルサイズを有することが望まれる。しかし、単純な製造手順に従い（つまり特別な処理加工を何ら施さないで）、発泡剤を上記の基材樹脂（ポリフェニレンエーテル系樹脂とスチレン系樹脂のブレンドまたは共重合化物）に含浸させ次いで予備発泡を行なうと、得られる個々の発泡粒子は、セルサイズ200μmを越え、極めて粗大で不均一なセル構造を有するものとなり、しかも、

3

発泡粒子が製造の後に著しく収縮するという不都合を生じる。

【0005】このため、従来においては、発泡剤が含浸された樹脂粒子を、例えば、特公平7-116316号公報、特にその明細書中の実施例の記載に示されるように、15℃の保冷庫の中で72時間の間保存し、これにより、得られる予備発泡粒子のセル構造をより微細にかつより均一にするという熟成処理が、通常為されてきた。しかし、このような熟成処理が施されたとしても、その後、樹脂粒子を外気温が高い場所にて保管されると、得られる予備発泡粒子のセルサイズが熟成処理の無い場合と同様に粗大化した不均一なものになる。従って、暑い季節（夏季）にあっては、発泡剤が含浸された樹脂粒子を低温倉庫等の中で保管する等、保管時の気温について細心の注意を払うことが必要とされた。

【0006】そこで、熟成期間の短縮化等を目標として、例えば特開平8-100078号公報に示されるように、タルク等の無機物質の粉末をセル形成剤(気泡調整剤)として添加することにより、得られる樹脂粒子についてセルサイズの適性化を図る方法なども提案されている。しかし、この方法においても、5日間の熟成期間が必要とされていた(上記公報の5欄49行ないし6欄1行参照)。

【0007】本発明は、かかる背景に基づいてなされたものであって、その第一の課題は、予備発泡された耐熱性発泡樹脂粒子（ポリフェニレンエーテル系樹脂とスチレン系樹脂のブレンドまたは共重合化物の基材樹脂に発泡剤が含浸された樹脂粒子）について、特別なセル形成剤（気泡調整剤）を加えずとも、また、熟成処理を行なわずとも、製造直後より均一かつ良好なセル構造（つまり、10ないし200μmのセルサイズ）を形成することができ、しかも、収縮せず、高い発泡倍率を得ることができる耐熱性発泡樹脂粒子であって、さらに、予備発泡粒子のセル構造について経時的な耐熱性が改良され、耐熱性発泡樹脂粒子を高温（典型的には35℃～50℃）の下に放置しても、そのセル構造の均一性、セル寸法等が実質的に変化しないところの耐熱性発泡樹脂粒子を提供することにある。また、本発明の別の課題は、かかる特性および利点を有する耐熱性発泡樹脂粒子を簡便に生産することができる耐熱性発泡樹脂粒子の製造方法を提供することにある。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明者は、耐熱性発泡樹脂粒子の発泡過程においてセル構造が形成される機構に関して鋭意研究し、その結果、セル構造の形成は耐熱性発泡樹脂粒子の内部に含まれる水分の量と密接に関連していることを見い出し、そして、さらに研究を重ねた結果、耐熱性樹脂（ステレン系樹脂60～90重量部およびポリフェニレンエーテル系樹脂40～10重量部の樹脂ブレンド）100重量部に基づいて3ないし20重

量部の発泡剤を含有する耐熱性発泡樹脂粒子について、適当な乾燥処理をすることにより耐熱性発泡樹脂粒子の内部に含まれる水分量を0.03重量%以下に調節すると、それより得られる予備発泡粒子について、セル形成剤(気泡調整剤)を添加せずとも、また熟成処理を施さずとも、均一でかつ良好なセル構造(10~200μmのセルサイズ)を形成することができ、しかも、該予備発泡粒子は収縮せず、高い発泡倍率のものが得られ、さらに、得られた予備発泡粒子を高温(35℃~50℃の温度)の下に放置しても、そのセル構造の均一性および各セルの大きさが実質的に変化しないことを見い出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0009】したがって、本発明は、明確には、スチレン系樹脂60ないし90重量部およびポリフェニレンエーテル系樹脂40ないし10重量部よりなる耐熱性樹脂と、該耐熱性樹脂100重量部に基づいて3ないし20重量部の発泡剤を含有する耐熱性発泡樹脂粒子において、該樹脂粒子の内部に含まれる水分量が0.03重量%以下であることを特徴とする、耐熱性発泡樹脂粒子に関する。また、本発明は、上記の耐熱性発泡樹脂粒子であって、耐熱性樹脂のJISK7121に従う示差走査熱量測定によって描かれるDSC曲線において、補外ガラス転移開始温度T<sub>ig</sub>が105ないし140℃であるという物性上の特徴を有する耐熱性発泡樹脂粒子に関する。さらに、本発明のより好ましい態様は、耐熱性発泡樹脂粒子を100℃の水蒸気により嵩倍率30倍に発泡して得られる予備発泡粒子の断面セルが径1.0μmないし径2.00μmの大きさを有することを特徴とする、上記の耐熱性発泡樹脂粒子に関する。また、本発明は、本発明に従う耐熱性発泡樹脂粒子を製造する方法に関する。即ち、本発明は、スチレン系樹脂60ないし90重量部およびポリフェニレンエーテル系樹脂40ないし10重量部よりなる耐熱性樹脂と該耐熱性樹脂100重量部に基づいて3ないし20重量部の発泡剤を含有する耐熱性発泡樹脂粒子を、-10℃ないし+30℃の温度範囲において乾燥処理することにより、該樹脂粒子の内部に含まれる水分量を0.03重量%以下に調節することを特徴とする、耐熱性発泡樹脂粒子の製造方法に関する。この製造方法は、より具体的な3つの態様を含む。

40 即ち、本発明は、第一の態様として、耐熱性発泡樹脂粒子を減圧下に置くことにより、該樹脂粒子の内部に含まれる水分量を0.03重量%以下に調節することを特徴とする、上記の耐熱性発泡樹脂粒子の製造方法、第二の態様として、湿度0~50%の気体を耐熱性発泡樹脂粒子の集団の中に同樹脂粒子1kg当り0.1ないし10L/分の流量で通すことにより、該樹脂粒子の内部に含まれる水分量を0.03重量%以下に調節することを特徴とする、上記の耐熱性発泡樹脂粒子の製造方法、そして、第三の態様として、耐熱性発泡樹脂粒子を乾燥剤とともに保存することにより、該樹脂粒子の内部に含まれる水分量を0.03重量%以下に調節することを特徴とする、上記の耐熱性発泡樹脂粒子の製造方法、

50 とともに保存することにより、該樹脂粒子の内部に含まれる水分量を0.03重量%以下に調節することを特徴とする、上記の耐熱性発泡樹脂粒子の製造方法、

る水分量を0.03重量%以下に調節し、その後、該樹脂粒子と前記乾燥剤を分別することを特徴とする、上記の耐熱性発泡樹脂粒子の製造方法にそれぞれ関する。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明の耐熱性発泡樹脂粒子は、その基材樹脂（耐熱性樹脂）に、発泡剤を3ないし20重量%含有する樹脂粒子である。耐熱性樹脂は、スチレン系樹脂60ないし90重量部と、ポリフェニレンエーテル系樹脂40ないし10重量部よりなる。そして、本発明の樹脂粒子は、その内部に含まれる水分量が0.03重量%以下である点を特徴とするものである。

【0011】耐熱性発泡樹脂粒子は、その製造過程、つまり懸濁系において発泡剤を基材樹脂に含浸させる過程で、一般に粒子全体で0.1ないし1.0重量%の水分が含まれる。また、耐熱性発泡樹脂粒子は、一般に、発泡剤の含浸処理に続いて、例えば遠心分離機およびロータリードライヤーまたは流動層ドライヤーを用いての強制的な脱水・乾燥処理に供される。この乾燥処理は、短時間の熱風の吹き付けにより、耐熱性発泡樹脂粒子の表面に付着している水分を該表面より除去するというものであり、かかる処理によっては、耐熱性発泡樹脂粒子の内部に含まれる水分を十分に除去することができない。これに対して、本発明に係る耐熱性発泡樹脂粒子は、粒子内部に含まれる水分量を0.03重量%以下にまで、より好ましくは0.01重量%以下にまで減少したものであり、粒子表面の水分について除去処理が為された従来の耐熱性発泡樹脂粒子とは明確に異なる。耐熱性発泡樹脂粒子が0.03重量%を超える内部水分量を有すると、該樹脂粒子の熟成処理に必要な期間がより長くなるだけでなく、特に、35℃～45℃の高温の下で例えば数日間放置保管したとき、得られる予備発泡粒子のセルサイズはより粗大化し、またより不均一なものになる。その上、該予備発泡粒子は、収縮が生じ易く、高い発泡倍率のものが得られない。なお、耐熱性発泡樹脂粒子の内部に含まれる水分の量は、一般に、表面付着水の除去のため、最初に、耐熱性発泡樹脂粒子をメタノールで洗浄し、次いで、吸引濾過に続いて風乾し、その後、カル・フィッシャー（Karl Fischer）の方法に従い、定量するという手順で、測定される。

【0012】また、従来より通常、耐熱性発泡樹脂粒子は、上記のドライヤーを用いた乾燥処理を行なった後、ブレンド剤（例えば滑剤）を混合し、その後、これを一般に百kg単位でドラム缶内に密封するかまたは数百kg単位でフレキシブルコンテナーパックに密封することにより、梱包される。すなわち、耐熱性発泡樹脂粒子の梱包形態にあっては、該樹脂粒子の内部に含まれる水分が粒子表面に移行して外気の中へ発散しづらい状態に維持される。従って、本発明に従い耐熱性発泡樹脂粒子の内部水分量を減少する処理は、該樹脂粒子が乾燥処理の後、梱包されるまでの過程において行なうのがより望ましい。

であろう。

【0013】次に、耐熱性発泡樹脂粒子の内部水分量を減少する処理法を説明する。耐熱性発泡樹脂粒子の内部に含まれる水分量を減少して0.03重量%以下に調節するには、一般に、常法に従って製造された耐熱性発泡樹脂粒子に対して、-10℃ないし+30℃の温度範囲において、より好ましくは0℃ないし+25℃の温度範囲において適当な乾燥処理（下記の態様の処理）を行なうとよい。-10℃未満の低い温度にて乾燥処理を行なうと、耐熱性発泡樹脂粒子の内部から表面への水分の移行並びに該樹脂粒子の表面から大気への水分の発散がいたって緩慢になり、該樹脂粒子の内部に含まれる水分が除去されるのに要する時間が大変長くなるので、そのような処理は生産性（生産効率）の面において好ましくない。一方、+30℃を超える高い温度にて乾燥処理を行なうと、その処理の間における発泡剤の逸散が頻繁で激しいものとなり、耐熱性発泡樹脂粒子の発泡力が相当に低下し、不良製品の発生をひき起こすという新たに製品品質面の問題を生じてくる。これに対して、-10℃ないし+30℃の温度範囲において乾燥処理を為すと、耐熱性発泡樹脂粒子の内部に含まれる水分が効率よく除去され、かつ、発泡剤の逸散による発泡力の低下という問題も生じない。したがって、本発明は、スチレン系樹脂60ないし90重量部およびポリフェニレンエーテル系樹脂40ないし10重量部よりなる耐熱性樹脂と該耐熱性樹脂100重量部に基づいて3ないし20重量部の発泡剤を含有する耐熱性発泡樹脂粒子を、-10℃ないし+30℃の温度範囲において乾燥処理することにより、該樹脂粒子の内部に含まれる水分量を0.03重量%以下に調節することを特徴とする、耐熱性発泡樹脂粒子の製造方法の製造方法を主題とする。

【0014】本発明に従う上記の乾燥処理を為すための具体的な方法は、基本的には任意であるが、より好ましい態様の乾燥処理法としては、耐熱性発泡樹脂粒子を減圧下に置く方法、乾燥した気体を耐熱性発泡樹脂粒子の集団の中に一定の流量で通す方法、そして、耐熱性発泡樹脂粒子を乾燥剤とともに保存しその後該樹脂粒子と前記乾燥剤を分別する方法が挙げられる。最初の方法は、耐熱性発泡樹脂粒子を減圧可能な容器の中に入れ、真空ポンプ等を用いて容器内の空気を除去して、該樹脂粒子を減圧下におくという方法、いわば真空乾燥法である。この方法において、脱気により樹脂粒子が装入された容器の内部を乾燥処理の間常に10 mmHg 以下の真空に維持すると、樹脂粒子の内部の水分をより効率良く除去することができる。従って、本発明は、耐熱性発泡樹脂粒子を減圧下に置くことにより、該樹脂粒子の内部に含まれる水分量を0.03重量%以下に調節することを特徴とする、本発明の耐熱性発泡樹脂粒子の製造方法をも、主題とする。

【0015】二番目の方法は、より具体的には、湿度0

～25%の気体、より好ましくは湿度0～10%に調湿された気体を、耐熱性発泡樹脂粒子の集団の中に、同樹脂粒子1kg当り、0.1ないし10L/分の流量で、より好ましくは1ないし5L/分の流量で通す方法である。この方法に用いられる気体としては、N<sub>2</sub>、空気、Ar等が挙げられるが、経済的見地から乾燥空気の使用がより好都合である。しかし、湿度25%を超える気体を使用すると、耐熱性発泡樹脂粒子の内部に含まれる水分量を減少する効果が十分得られないので、そのような気体の使用は適当でない。また、耐熱性発泡樹脂粒子の集団の中を通過する気体の流量を、同樹脂粒子1kg当り0.1L/分未満の少ない流量に設定すると、耐熱性発泡樹脂粒子の内部水分が粒子表面より大気に発散するのが緩慢になり、内部水分の除去に要する時間が大変長くなるので、そのような少流量の通気は生産効率の面で好ましくない。一方、気体が通過する流量を耐熱性発泡樹脂粒子1kg当り10L/分を超える流量に設定しても、該樹脂粒子の内部水分が除去される速度がそれ以上速まるわけないので、そのような過剰に多い流量の通気は経済的でなく、好ましいものとは言えない。これに對して、耐熱性発泡樹脂粒子の集団の中を通過する気体の流量を同樹脂粒子1kg当り0.1ないし10L/分の流量に設定すると、該樹脂粒子の内部に含まれる水分が効率よく除去される。したがって、本発明は、湿度0～50%の気体を耐熱性発泡樹脂粒子の集団の中に同樹脂粒子1kg当り0.1ないし10L/分の流量で通すことにより、該樹脂粒子の内部に含まれる水分量を0.03重量%以下に調節することを特徴とする、本発明の耐熱性発泡樹脂粒子の製造方法をも、主題とする。

【0016】また、最後の方法は、乾燥剤、より好ましくは耐熱性発泡樹脂粒子と粒径の異なる粒状乾燥剤（とりわけシリカゲル）を耐熱性発泡樹脂粒子中に例えば該樹脂粒子1kg当り10gないし100g程度混合し、そして耐熱性発泡樹脂粒子を該乾燥剤とともに、該樹脂粒子の内部に含まれる水分量が0.03重量%以下に調節されるまでの期間、例えば10ないし24時間の間保存し、そしてその後、耐熱性発泡樹脂粒子と粒状乾燥剤を分別するという方法である。これら両者の分別は、粒状乾燥剤（シリカゲル）が耐熱性発泡樹脂粒子に比して格段に大きい粒径の薬剤であるので、分けにより容易に為すことができる。なお、分別回収された粒状乾燥剤は、再処理により、再利用することができる。また、シリカゲルは水分の吸着効率が4℃前後の低温において最も高いので、上記の方法は、寒い冬季における好ましい方法である。したがって、本発明は、耐熱性発泡樹脂粒子を乾燥剤とともに保存することにより、該樹脂粒子の内部に含まれる水分量を0.03重量%以下に調節し、その後、該樹脂粒子と前記乾燥剤を分別することを特徴とする、本発明の耐熱性発泡樹脂粒子の製造方法をも、主題とする。

【0017】上述したように、本発明に係る耐熱性発泡樹脂粒子は一定範囲の温度下での乾燥処理により内部水分量が0.03重量%以下に調節されたものである。長期間の自然放置または保管によって、耐熱性発泡樹脂粒子の内部に含まれる水分量を緩やかに0.03重量%以下に減少することができる。また30℃を超える高い温度下での乾燥（例えば45℃でのオープン乾燥）によつても、耐熱性発泡樹脂粒子の内部に含まれる水分量を0.03重量%以下に減少することができる。しかし、長期間放置、保管された耐熱性発泡樹脂粒子にあっては、放置の間に発泡剤の逸散量が徐々に増加するので、発泡力が次第に低下し、好ましくない。さらに45℃で保管を行なうと、予備発泡粒子のセル構造に悪影響を与え、大変不均一なものになる。また、30℃を超えて急速に高温乾燥された耐熱性発泡樹脂粒子にあっては、発泡剤の逸散が著しくなり、この結果発泡倍率の低下とともに、予備発泡粒子のセル構造が全体に粗大になるので、好ましくない。したがって、これらの耐熱性発泡樹脂粒子は、本発明の範囲より除かれる。

【0018】また、本発明の耐熱性発泡樹脂粒子は、物性上の特徴からも、特定することができる。本発明者は、耐熱性発泡樹脂粒子の熱流速示差走査熱量測定（熱流速DSC）を行ない、そのガラス転移挙動をいろいろと調べたところ、従来の耐熱性発泡樹脂粒子に用いる一般的のスチレン系樹脂の場合と対比して異なる特徴を示すこと、つまり補外ガラス転移開始温度T<sub>g</sub>が相当により高くなるという事実を見出し、ここに物性面からも本発明を特定するに至った。すなわち、本発明は、内部水分量が0.03重量%以下である耐熱性発泡樹脂粒子（耐熱性樹脂つまりスチレン系樹脂6.0～9.0重量部とポリフェニレンエーテル系樹脂4.0～1.0重量部の樹脂ブレンドに、発泡剤を3～20重量%含有する樹脂粒子）であつて、耐熱性樹脂のJIS K7121に従う示差走査熱量測定によって描かれるDSC曲線において、補外ガラス転移開始温度T<sub>g</sub>が105ないし140℃であることを特徴とする、耐熱性発泡樹脂粒子に関する。上記の示差走査熱量測定は、試験片および基準物質の温度を、調整されたプログラムに従って変化させながら、その試験片と基準物質との温度差を温度の関数として測定する方法であり、一般に、本発明に係る耐熱性樹脂約5ないし約10mgを採取し、この試験片を示差走査熱量計において例えば昇温速度10℃/分で加熱し、200℃あるいはそれ以上の温度まで上昇させながら温度差（ΔT）の測定を行なう。補外ガラス転移開始温度T<sub>g</sub>とは、上記の測定によって描かれる示差走査熱量曲線（DSC曲線、縦軸：ΔT、横軸：温度）から導かれるパラメータであり、DSC曲線の低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線の勾配が最大になるような点で引いた接線との交点の温度を指す。従来の発泡性スチレン系樹脂粒子に

あっては、補外ガラス転移開始温度  $T_{ig}$  が 102°C 前後であるのに対して、本発明の耐熱性発泡樹脂粒子にあっては、補外ガラス転移開始温度  $T_{ig}$  について 105ないし 140°C というより高い値が測定される点に特徴がある。

【0019】また、本発明の耐熱性発泡樹脂粒子は、それより得られる予備発泡粒子のセル構造上の特徴から、特定することもできる。本発明者は、耐熱性発泡樹脂粒子を 100°C の水蒸気により嵩倍率 30 倍となるように発泡したところ、得られる予備発泡粒子について、均一でかつ良好なセル構造を形成するとともに、その断面セルが径 10  $\mu\text{m}$  ないし径 200  $\mu\text{m}$  の大きさを有するという事実を見出し、ここに、予備発泡粒子の形態からも、本発明を特定するに至った。従って、本発明は、耐熱性発泡樹脂粒子を 100°C の水蒸気により嵩倍率 30 倍に発泡して得られる予備発泡粒子の断面セルが径 10  $\mu\text{m}$  ないし径 200  $\mu\text{m}$  の大きさを有することを特徴とする、上記の耐熱性発泡樹脂粒子にも関する。また、本発明は、耐熱性樹脂の 2 種の樹脂成分の比および耐熱性発泡樹脂粒子の内部水分量を除いて、その他の組成、物性、特徴など、例えば耐熱性発泡樹脂粒子の各種の添加剤成分の種類およびその配合量に関して、特に限定するものでない。また、本発明は、耐熱性発泡樹脂粒子の内部水分を除去する方法を除く、耐熱性発泡樹脂粒子の製造プロセス全般に関して、特に限定するものでない。

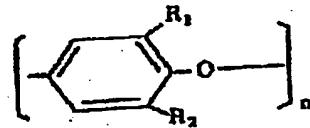
【0020】本発明でいうスチレン系樹脂とは、スチレン系単量体の単独重合体に限らず、他の単量体との共重合体（スチレン系単量体を 50% 以上の割合で使用して作られる）をも含む。スチレン系単量体には、単独のスチレンの他に、 $\alpha$ -メチルスチレン、エチルスチレン、 $p$ -クロロスチレン等の置換スチレンが含まれる。また、共重合体の相手方の単量体には、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレート等の（メタ）アクリレート、並びに、アクリロニトリル、ビニルトルエン、ビニルカルバゾール等のビニル系単量体などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上のものを併用してもよい。従って、本発明に用いるスチレン系樹脂としては、ポリスチレンの他、ポリ  $\alpha$ -メチルスチレン、ポリ  $p$ -クロロスチレン等のポリ置換スチレンの他、スチレンと置換スチレン（例えば  $\alpha$ -メチルスチレン等）との共重合体、あるいは、スチレンとビニル系単量体（例えばアクリロニトリル）との共重合体などが挙げられる。より好ましいものには、ポリスチレン、ポリスチレン- $\beta$ -タジエン共重合体、ポリスチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリスチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレンのグラフト共重合体などが挙げられる。

【0021】スチレン系樹脂は、一般に、水性媒体中のスチレン系単量体等の懸濁重合により製造される。この懸濁重合は、ラジカル開始剤、分散剤および分散助剤

などを含む懸濁系の中で進められる。ラジカル開始剤としては、一般的なラジカル重合に使用される重合開始剤、例えば、過酸化ベンゾイル、過安息香酸ブチル、 $t$ -ブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物、あるいはアソビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。また、分散剤としては、例えば、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、ハイドロキシアバタイト等の難水溶性無機塩、または、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース等の有機高分子が挙げられる。さらに、分散剤と組み合せて使用される分散助剤としては、デシルフェニルオキサイドジスルホン酸塩、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル等のノニオン界面活性剤が挙げられる。

【0022】また、本発明でいうポリフェニレンエーテル樹脂とは、次式 I

【化1】



（式中、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、互いに独立して炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基またはハロゲン原子を表し、n は、重合度を表す。）で表されるポリフェニレンエーテル樹脂をいい、その具体的な例としては、ポリ（2, 6-ジメチルフェニレン-1, 4-エーテル）、ポリ（2, 6-ジエチルフェニレン-1, 4-エーテル）、ポリ（2, 6-ジクロロフェニレン-1, 4-エーテル）、ポリ（2-メチル-6-エチルフェニレン-1, 4-エーテル）、ポリ（2-クロロ-6-メチルフェニレン-1, 4-エーテル）、ポリ（2-メチル-6-イソプロピルフェニレン-1, 4-エーテル）、ポリ（2, 6-ジ- $n$ -ブロピルフェニレン-1, 4-エーテル）、ポリ（2-ブロモ-6-メチルフェニレン-1, 4-エーテル）、ポリ（2-クロロ-6-ブロモフェニレン-1, 4-エーテル）、ポリ（2-クロロ-6-エチルフェニレン-1, 4-エーテル）等が挙げられる。重合度 n は、10～5000 であればよく、5000 を越えると、均一な耐熱発泡体が得られにくく、10 未満では、目的の耐熱性を有する発泡体が得られにくい。

【0023】耐熱性樹脂は、上記のスチレン系樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂との樹脂ブレンドであって、さらに、必要に応じて、着色剤、難燃剤、熱安定剤、滑剤等を適当量配合することができる。スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂の配合比に関して、本発明においては、スチレン系樹脂 60～90 重量部およびポ

リフェニレンエーテル系樹脂40～10重量部よりなり、より好ましくは、ステレン系樹脂70～90重量部およびポリフェニレンエーテル系樹脂30～10重量部よりなる。ステレン系樹脂が90重量部を越えると(つまり、ポリフェニレンエーテル系樹脂が10重量部未満であると)、ポリフェニレンエーテル系樹脂のブレンドによる効果が実質的に減少し、耐熱性発泡樹脂粒子は所期の耐熱性が十分に得られなくなり、一方、ステレン系樹脂が60重量部未満であると(つまり、ポリフェニレンエーテル系樹脂が40重量部を越えると)、耐熱性発泡樹脂粒子からの発泡剤の逸散が迅速で激しいものとなり、十分に高い発泡倍率が得られなくなる。

【0024】耐熱性発泡樹脂粒子は、発泡剤を上記の耐熱性樹脂に含浸させることにより、より具体的には、耐熱性樹脂の粒子(粒状、ペレット状もしくは球状等の形態をなす)を水性懸濁系の中で分散させ、統いて、発泡剤を懸濁系内に圧入し、適宜加熱することにより、作られる。発泡剤としては、例えばプロパン、ブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、または、塩化メチル、フレオン等のハロゲン化炭化水素が利用される。これら発泡剤は、単独で使用してもよく、また二種以上の組合せで使用してもよい。しかしながら、耐熱性発泡樹脂粒子の内部に含まれる水分を除去する際、発泡剤の逸散がより少ないという観点から、発泡剤としては、ブタンまたはペンタンがより好ましく、ペンタンが最も好ましい。本発明の耐熱性発泡樹脂粒子は、かかる発泡剤を3ないし20重量%、より好ましくは4ないし15重量%、更に好ましくは5ないし10重量%、含有するものである。

【0025】本発明の耐熱性発泡樹脂粒子は、上記の他に、所望により、耐熱性を損なわない程度の量のその他の添加剤、例えば発泡助剤、可塑剤、難燃化剤などを含有することができる。適する発泡助剤としては、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等、溶剤が挙げられる。また、適する可塑剤としては、DOP、DOA、DBP、ヤシ油、パーム油等が挙げられる。さらに、適する難燃化剤としては、ヘキサブロモシクロドデカン、テトラブロモビスフェノールA、ペンタブロモモノクロルシクロヘキサン等が挙げられる。本発明は、従来より慣用されているセル形成剤の添加が不要になるという利点を有するものであるが、もっとも、そのようなセル形成剤を添加することは何ら差し支えない。適するセル形成剤としては、例えばタルクなどの無機物質粉末が挙げられる。また、発泡剤の含浸時の水性懸濁系に使用される分散剤としては、例えば、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、ハイドロキシアバタイト等の難水溶性無機塩、または、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、メチルセルロース等の有機高分子が挙げられる。また、分散剤と組み合せて使用される分散助剤としては、デシルフェニルオキサイドジスルホン酸塩、デ

シルベンゼンスルホン酸ナトリウム、α-オレフィンスルホン酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル等のノニオン界面活性剤が挙げられる。

【0026】而して、本発明に係る、つまり本発明の方法に従い乾燥処理された耐熱性発泡樹脂粒子は、必要により任意の見かけ比重にまで予備発泡し、次いで、常法に従い、予備発泡粒子を金型等の成形型内に充填し、そして蒸気を用いて加熱発泡することにより、予備発泡粒子を相互に融着させて、所望の形状(寸法)の発泡成形品を作ることができる。

#### 【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例を、最もと思われる形態を含めて、説明する。

#### 【0028】一耐熱性発泡樹脂粒子の製造

主原料のポリスチレン樹脂75重量部およびポリフェニレンエーテル樹脂25重量部、並びにその他の添加剤と一緒に、押出し機内に投入し、これを、加熱による溶融そしてスクリューによる混練に統いて、ストランドの形態にて押出し、その後、そのストランドをロータリー式ペレタイザーにおいて切断し、ペレット化した。得られた耐熱性樹脂のペレット1500gを5Lのオートクレーブ中に入れ、さらにイオン交換水2500g、リン酸三カルシウム15gおよびアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.15gをオートクレーブ内に投入し、統いて、攪拌しながら、発泡剤のn-ペンタン150g、発泡助剤のトルエン7.5gおよび可塑剤のDOP(フタル酸ジオクチル)7.5gを圧入した。次いで、オートクレーブ内の水性懸濁系を130℃に昇温し、その状態を6時間保持することにより、発泡剤を耐熱性樹脂のペレットに含浸せしめた。この処理の後、水性懸濁系を室温まで冷却し、生成した耐熱性発泡樹脂粒子をオートクレーブより取り出した。その後、遠心分離機を用い、得られた耐熱性発泡樹脂粒子を遠心分離し、次いで、ドライヤーを用い、脱水された耐熱性発泡樹脂粒子を熱風により乾燥することにより、耐熱性発泡樹脂粒子の表面に存在する水分を強制的に除去した。しかし後、得られた粒径1.0～1.2mmの耐熱性発泡樹脂粒子を以下の処理に供する。

#### 【0029】一耐熱性発泡樹脂粒子の内部に含まれる水分の除去

##### 処理1

粒径1.0～1.2mmの耐熱性発泡樹脂粒子を真空乾燥機の中に入れ、そしてこの装置を用いて、25℃において耐熱性発泡樹脂粒子を5mmHg以下の減圧下に置くことにより、該粒子の真空乾燥をそれぞれ異なる時間の間行なった。

##### 処理2

比較のため、押出しの際、セル形成剤としてタルク0.

13

3重量部を予め添加したことを除いて、上記のプロセスに従い、耐熱性発泡樹脂粒子を生成した。これにより、乾燥処理が為されていない粒径1.0~1.2mmの耐熱性発泡樹脂粒子を得た。

## 処理3

まず、底部に網が張られた直径約5cmの塩化ビニル管を準備し、粒径1.0~1.2mmの耐熱性発泡樹脂粒子をこの管の中に充填する。次に、コンプレッサを用い、湿度のそれぞれ異なる空気を塩化ビニル管の下部より導入し、充填された耐熱性発泡樹脂粒子の中に、それぞれ異なる流量で、通すことにより、耐熱性発泡樹脂粒子の乾燥処理を行なった。尚、外気温は20~25℃の間の温度であった。

## 処理4

粒状シリカゲル(6メッシュ)を耐熱性発泡樹脂粒子500gに添加混合し、それらをポリエチレン袋の中に入れて密封し、こうして耐熱性発泡樹脂粒子をシリカゲルとともに保存することにより、その樹脂粒子の乾燥処理を、シリカゲルの量、保存温度および乾燥(保存)時間をそれぞれ変えて、行なった。その後、この混合物を篩分けにより分級して、粒径1.0~1.2mmの耐熱性発泡樹脂粒子を分別し、かつ使用されたシリカゲルを回収した。尚、回収されたシリカゲルは、150℃で加熱処理することにより再利用に供された。

## 【0030】耐熱性発泡樹脂粒子の内部に含まれる水分量の定量

各実施例の乾燥処理の前およびその後における、耐熱性発泡樹脂粒子の内部に含まれる水分量を以下の手順に従い定量した。まず、粒子表面に付着する水分を除去するために、所定量の耐熱性発泡樹脂粒子をメタノールで処理し、次いで、吸引濾過器を用いて該粒子を吸引濾過し、続いて直ちに乾燥空気(乾燥N<sub>2</sub>でもよい。)を室温にて3分間の間、耐熱性発泡樹脂粒子の集団の中に吹き込み、該粒子の表面のみを乾燥させる。この風乾の条件は、粒子内部の水分が揮発しない条件である。その後、カール・フィッシャー水分計(MKC-210、京都電子工業株式会社製)を用いて、風乾された耐熱性発泡樹脂粒子の内部水分量を次の手順に従い測定した。試料約1gを精粹し、水分気化装置において、試料を190℃にて15分間加熱し、その間に発生する水分の量を計量する。

## 【0031】耐熱性発泡樹脂粒子に含有される発泡剤の量の測定

14

耐熱性発泡樹脂粒子をトルエン等の溶剤に溶解し、鏡いで、ガスクロマトグラフィー装置を用いて、その溶液中の発泡剤の量を定量した。

## 【0032】耐熱性発泡樹脂粒子の熟成および高温保管

乾燥処理(内部水分の除去処理)等が為された粒径1.0~1.2mmの耐熱性発泡樹脂粒子について、20℃での熟成処理および/または45℃での保管処理をそれぞれ異なる時間の間行なった。

## 【0033】予備発泡粒子の製造とセル構造の評価

耐熱性発泡樹脂粒子を100℃の水蒸気により嵩倍率30倍に発泡して、予備発泡粒子を得た。そして、得られた予備発泡粒子の切断面を電子顕微鏡により観察し、そのセルの均一性を評価するとともに、その切断面を写真撮影することにより、予備発泡粒子の平均セルサイズを決定した。また、かかる予備発泡を10分間の間行ない、その時点で得られる発泡粒子について発泡倍率をも求めた。

## 【0034】熱流束示差走査熱量測定(DSC)

20 処理1ないし4が為された耐熱性発泡樹脂粒子の基材樹脂、つまり耐熱性樹脂の示差走査熱量測定(DSC)をそれぞれJIS K 7121に従って行ない、そして、その測定により描かれるDSC曲線から、補外ガラス転移開始温度T<sub>ig</sub>を求めた。示差走査熱量測定(DSC)は、より具体的には、試料の耐熱性樹脂5~10mgを採取し、この試験片を示差走査熱量計において昇温速度10℃/分にて加熱し、230℃の温度まで上昇させながら、計測された温度差ΔTを該熱量計のチャート用紙に自動記録させるという方法により、行なった。そして、上記の示差走査熱量計は、測定によって描かれる示差走査熱量(DSC)曲線から、補外ガラス転移開始温度T<sub>ig</sub>を自動的に算出した。つまり、本測定に使用された装置は、DSC曲線の低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線の勾配が最大になるような点で引いた接線との交点を定め、その交点における温度を補外ガラス転移開始温度T<sub>ig</sub>としてチャート用紙に表示するという性能を有する。

【0035】処理1ないし4が為された耐熱性発泡樹脂粒子について、各々の結果を以下の表および図に示す。

40 表1および表2は、処理1に従い乾燥処理された耐熱性発泡樹脂粒子に関する結果をまとめたものであり、粒子内部の水分量、発泡剤量と予備発泡粒子のセルサイズ、セルの均一性との関係などを示す。

表1

例	真空乾燥時間	粒子内部の水分量	発泡剂量
1-1~1-3	0 hr	0.52%	9.1%
2-1~2-3	3.0 hr	0.09%	8.9%
3-1~3-3	4.0 hr	0.03%	8.8%
4-1~4-2	6.0 hr	0.01%以下	8.6%

表2

例	粒子内部の水分量	20℃での熟成時間 hr	45℃での保管時間 hr	予備発泡粒子		10分間発泡の倍率
				平均セルサイズ (μm)	セル構造の均一性	
1-1	0.52%	0	0	約500 以上	収縮有り、不良、 不均一	1.5倍
1-2	0.52%	120	0	約100	良好、均一	2.7倍
1-3	0.52%	120	24	約500	粗大、 極めて不均一	2.4倍
2-1	0.09%	0	0	約500	やや収縮有り、中 心部粗大、不均一	2.0倍
2-2	0.09%	72	0	約100	良好、均一	2.7倍
2-3	0.09%	24	24	約400	中心部粗大、 不均一	2.5倍
3-1	0.03%	0	0	約100	良好、均一	2.7倍
3-2	0.03%	0	24	約150	良好、均一	2.6倍
4-1	<0.01%	0	0	約100	良好、均一	2.7倍
4-2	<0.01%	0	24	約100	良好、均一	2.6倍

表2より、例1(1-1~1-3)および例2(2-1~2-3)にあっては、つまり内部水分量が0.03重量%を超える耐熱性発泡樹脂粒子にあっては、熟成が完了するまでの一定の時間が必要とされ、かつ、45℃の高温で保管すると、予備発泡粒子のセルが粗大になることがわかる。一方、例3(3-1~3-2)および例4(4-1~4-2)にあっては、つまり内部水分量が0.03重量%以下である耐熱性発

泡樹脂粒子にあっては、熟成のための時間が不要になり、かつ、これを45℃の高温で保管しても、予備発泡粒子のセルが粗大にならない。

40 【0036】表3は、処理2に従い得られた耐熱性発泡樹脂粒子に関する結果をまとめたものであり、粒子内部の水分量、発泡剂量と予備発泡粒子のセルサイズ、セルの均一性との関係などを示す。

表3

例	粒子 内部の 水分量	発泡 剤の 量 %	20℃ での 熟成 時間	45℃ での 保管 時間	予備発泡粒子 平均セル サイズ ( $\mu$ m)	セル構造の均一性	2分 間発 泡の 倍率
5-1	0.67%	9.2	0hr	0hr	約500	収縮有り、 粗大、不均一	17 倍
5-2	0.67%	9.2	72hr	0hr	約150	ほぼ良好、ほぼ均一	27 倍
5-3	0.67%	9.2	24hr	24hr	約300	中心部粗大、不均一	25 倍

表3より、例5(5-1~5-3)にあっては、セル形成剤(タルク)の添加により、セル構造の安定性は、セル形成剤(タルク)を添加しない場合の表2の例1(1-1~1-3)と比較して、少し改良されるが、その改良効果は、耐熱性発泡樹脂粒子の内部水分量を0.03重量%以下に減少した場合と比べて、著しく小さいことがわかる。また、20

45℃での保管を行うと、予備発泡粒子のセルが粗大化し、不均一なものになることが確認された。

【0037】表4は、処理3に従い乾燥処理された耐熱性発泡樹脂粒子に関する結果をまとめたものであり、粒子内部の水分量、発泡剤量と、通気する空気の湿度、流量および通気時間との関係を示す。

表4

例	通気される空気			耐熱性発泡樹脂 粒子の内部水分 量 重量%	発泡剤の量 重量%
	温度 %	流量 L/分	通気時間 hr		
6	5	2	6	0.02%	9.0%
7	20	2	9	0.03%	8.9%
8	80	2	24	0.33%	8.1%
9	5	0.05	12	0.27%	8.4%
10	5	20	4	0.02%	9.0%

表4より、通気される空気の湿度が50%を超えると、また、通気される空気の流量が0.1L/分以下であると、耐熱性発泡樹脂粒子の乾燥処理が緩慢になり、粒子の内部水分量を0.03重量%以下に減じるのに極めて長い時間が必要とされ、効率が大変悪くなることがわかる。一方、通気される空気の流量が10L/分を超えて

も、耐熱性発泡樹脂粒子の内部水分を除去するための乾燥処理の時間はもはやそれほど短縮されない。

【0038】表5は、処理4に従い乾燥処理された耐熱性発泡樹脂粒子に関する結果をまとめたものであり、粒子内部の水分量、発泡剤量と、乾燥剤(シリカゲル)の量、温度および乾燥時間との関係を示す。

表5

例	乾燥剤 の量 g	温度 ℃	乾燥時間 hr	耐熱性発泡樹脂 粒子の内部水分 量 重量%	発泡剤の量 重量%
11	30	25	12	0.05%	9.1%
12	30	25	24	0.02%	9.0%
13	60	25	12	0.02%	9.1%
14	60	5	18	0.01%	9.1%

表5より、所要量の乾燥剤(シリカゲル)とともに耐熱性発泡樹脂粒子を保存すると、該粒子の内部水分量を

0.03重量%以下に調節することができ、しかも、5℃のような低温においても、その内部水分量の減少作用は十分に發揮され得ることがわかる。

【0039】図1および図2は、乾燥処理された実施例の耐熱性発泡樹脂粒子に関する熱流束示差走査熱量測定によって描かれたDSC曲線の一部を示す。図1は、耐熱性樹脂がポリスチレン樹脂75重量部およびポリフェニレンエーテル樹脂25重量部よりなる試料についてのDSC曲線を示し、そして、補外ガラス転移開始温度T<sub>ig</sub>が116.9℃であったことを示している。また、図2は、耐熱性樹脂がポリスチレン樹脂85重量部およびポリフェニレンエーテル樹脂15重量部よりなる試料についてのDSC曲線を示し、そして、補外ガラス転移開始温度T<sub>ig</sub>が108.3℃であったことを示している。そして、これらの例だけでなく、実施例の耐熱性発泡樹脂粒子にあっては、いずれも、補外ガラス転移開始温度T<sub>ig</sub>が105℃以上であるという結果が得られた。一方、従来の発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の場合には、その基材樹脂の補外ガラス転移開始温度T<sub>ig</sub>は一般に約102℃である。従って、実施例の耐熱性発泡樹脂粒子は、この物性の面でも一つの特徴を有することが確認された。

【0040】

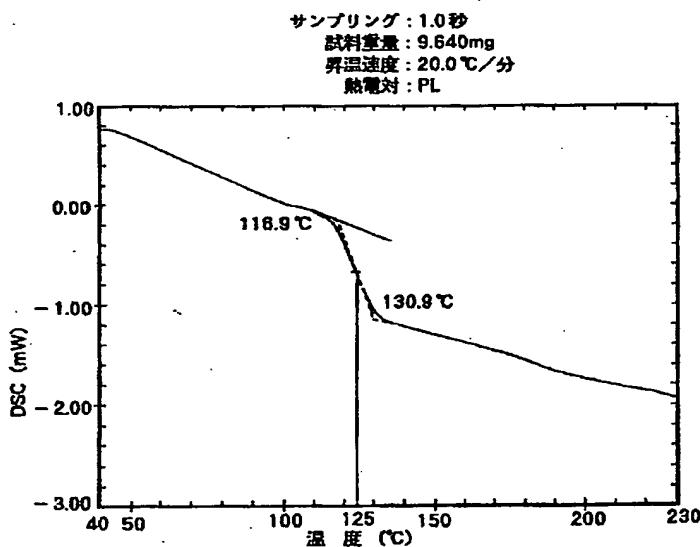
【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、予備発泡された耐熱性発泡樹脂粒子について、セル形成剤（気泡調整剤）を添加せずとも、また、熟成処理を施さずとも、製造直後より均一でかつ良好なセル構造を形成することができ、しかも該予備発泡粒子は経時に殆ど収縮せず、高い発泡倍率を得ることができるという効果が得られる。さらに、本発明によれば、セル構造の経時的な耐熱性が改良され、耐熱性発泡樹脂粒子を35℃～50℃のような高温下に放置しても、予備発泡粒子のセルの均一性が維持されかつセル寸法が実質的に変化しないという効果も得られる。また、本発明の方法によれば、かかる特性および利点を有する耐熱性発泡樹脂粒子を簡便に生産することができるという効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

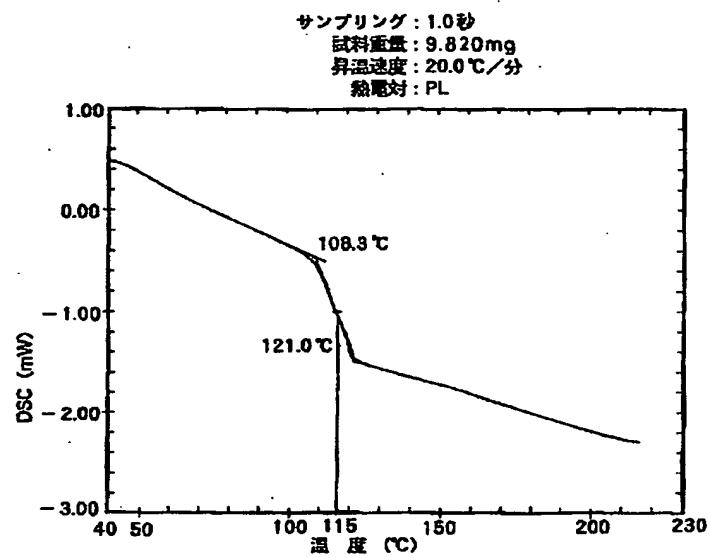
【図1】本発明の実施例の耐熱性発泡樹脂粒子（ポリスチレン樹脂75重量部、ポリフェニレンエーテル樹脂25重量部）の基材樹脂についての示差走査熱量測定によって描かれるDSC曲線を示す。

【図2】他の実施例の耐熱性発泡樹脂粒子（ポリスチレン樹脂85重量部、ポリフェニレンエーテル樹脂15重量部）の基材樹脂についての示差走査熱量測定によって描かれるDSC曲線を示す。

【図1】



【図 2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**